

## 公開特許公報

昭53—25202

⑥Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑦日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和53年(1978)3月8日
C 22 B 5/00		10 A 21	6810—42		
C 22 B 5/12		10 L 121	6554—42	発明の数	1
C 22 B 11/02		10 L 221.2	6554—42	審査請求	有
C 22 B 13/02		10 M 21	7047—42		
C 22 B 15/00		10 M 23	7047—42		(全 5 頁)
C 22 B 19/20		10 P 21	7047—42		
C 25 B 3/06		10 P 23	7047—42		
C 25 C 3/34					

## ⑤硫化鉍の塩素化精錬方法

入星野町87

②特 願 昭51—98597

⑦出 願 人 古川武雄

②出 願 昭51(1976)8月20日

京都市東山区東大路松原上ル東

⑦発 明 者 古川武雄

入星野町87

京都市東山区東大路松原上ル東

⑦代 理 人 弁理士 曾我道照 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硫化鉍の塩素化精錬方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 硫化鉍を精錬する方法において、該硫化鉍を銅、鉛及び亜鉛を含む混合精鉱に選鉱し、あらかじめ塩化亜鉛と食塩との混合物を450℃—600℃に加熱溶解した溶解浴に前記混合精鉱粉末と塩素ガスとをよく攪拌しつつ添加して該混合精鉱中の硫化物を低級塩化物に変え、この際遊離する硫黄をガス相から回収し、溶解塩化物から電解によつて各成分金属を回収することを特徴とする、硫化鉍の塩素化精錬方法。

2. 溶解塩化物を電解して金及び銀を陰極析出物として回収し、次いで残余の溶解塩化物を電解して銅を陰極析出物として回収し、残余の溶解物に塩素を導入して鉄を塩化第二鉄として揮発回収し、残余を順次に溶解塩電解して鉛及び亜鉛を陰極析出物として回収する、

特許請求の範囲第1項記載の硫化鉍の塩素化精錬方法。

3. 塩化第二鉄を酸含有ガスと反応させて酸化鉄に変え、塩素を回収する、特許請求の範囲第2項に記載の硫化鉍の<sup>(塩素化)</sup>精錬方法。

4. 塩化第二鉄の酸化により回収した塩素を硫化鉍の塩素化に使用する、特許請求の範囲第1項または第2項または第3項に記載の硫化鉍の塩素化精錬方法。

5. 塩化鉛及び塩化亜鉛を融塩電解で生成する塩素を硫化鉍の塩素化に使用する、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の硫化鉍の塩素化精錬方法。

6. 塩化第二鉄への塩素化を塩化鉛及び塩化亜鉛を融塩電解から生ずる塩素を使用して行う、特許請求の範囲第1項または第2項記載の硫化鉍の塩素化精錬方法。

7. 塩化亜鉛を融塩電解末期の塩化亜鉛の一部後液を塩化槽での塩化媒体溶解浴として使用する、特許請求の範囲第1項記載の硫化鉍の

BEST AVAILABLE COPY

## 塩素化精錬方法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は硫化鉱の塩素化精錬方法、更に詳しくは硫化鉱の塩素化-溶融塩電解による精錬方法に関する。

従来硫化鉱の精錬は選鉱によつて、例えば黒鉱はこれを銅精鉱、鉛精鉱及び亜鉛精鉱等に分離することによつて、各回収しようとする主金属の品位を高めることができたが、なお各精鉱中にはその主目的とする金属以外の金属を相当に含み、主目的金属の分離回収は困難であつて、原鉱に対する各目的金属の回収率はきわめて低いのを免れないといつた欠点があつた。

本発明はこれらの先行技術の欠点を解決することを目的とした混合精鉱の塩素化処理を含む新規な硫化鉱の精錬方法を提供するものである。

本発明は硫化鉱を精錬する方法において、鉱化鉱を選鉱により銅、鉛及び亜鉛の混合精鉱とし、これを塩化亜鉛と塩化ナトリウムとの450℃-600℃に保つた溶融浴（実際には亜鉛塩

解の残留溶融浴のZn 10%前後を含む浴を使用する）に攪拌下に塩素と共に除々に装入することによつて各金属を塩化し、精鉱中の鉄及び銅を実質上低原子価塩化物より高級塩化物にならない点を終点として作業することとを特徴とする方法に関する。

更に詳しくは本発明は硫化鉱を精錬する方法において、硫化鉱を選鉱により銅、鉛及び亜鉛の混合精鉱とし、これを塩化亜鉛とNaOHとの450℃-600℃の溶融浴に攪拌下に混合精鉱中の銅及び鉄を実質上低原子価塩化物に変え且つ他の成分をも塩素化するのに要する量の塩素を混合精鉱原料と共に導入して混合精鉱成分を塩化物に変え、得られた塩化物を多段階溶融塩電解処理することによつて順次に金及び銀、次いで銅を電着回収し、残部の溶融塩化物に塩素ガスを導入して第二塩化鉄を生成させて、これを揮発させ、残存溶融塩化物を多段階溶融塩電解することによつて、順次に鉛及び亜鉛を電着回収することとを特徴とする。硫化鉱の塩素化

( 3 )

溶融塩電解精錬法に関する。

以下に本発明方法による付表選鉱例を参照し、本法が選鉱の操作を極めて簡略になし得ると共に、混合精鉱を造ることによつて各金属の回収率が従来法に比し例えばCuは87.3%が95.2%に、Pbは65.6%が91.0%に、またZnは84.0%が93%に増大し、資源愛護のために如何に重大なるかを示すものである。

黒鉱の選鉱実例

	Au		Ag	Cu	Pb	Zn	S	Fe	BaSO <sub>4</sub>
	(g/トン)	(g/トン)							
原鉱成分%	10	8.6	1.85	1.99	8.01	11.95	7.20	6.90	
( 4 )									
Cu精鉱%	4.9	76.8	3.208	4.58	7.94	35.78	25.72	0.15	
採取率%	36.4	65.1	87.3	16.8	7.3	24.8			
Pb精鉱%	2.2	43.6	0.93	54.81	15.63	19.91	5.5	0.15	
採取率%	5.4	12.1	1.2	65.6	4.7	4.0			
Zn精鉱%	0.9	7.7	1.05	1.44	54.85	32.73	5.4	0.6	
採取率%	10.9	10.6	6.7	8.6	84.0	32.4			
( 5 )									
従来法用	Au		Ag	Cu	Pb	Zn	S	Fe	BaSO <sub>4</sub>
	(g/トン)	(g/トン)							
混合精鉱	2.3	37.4	8.17	8.38	34.61	32.18	12.53	0.4	
採取率%	52.7	87.8	95.2	91.0	93.0	61.2			
本法用									

次に工程図を示す図面を参照して本発明方法を一層具体的に説明する。

まず塩化槽 1 に  $ZnCl_2$  と  $NaCl$  との 1 : 2 の重量比の混合物を仕込み、 $450^{\circ}C - 600^{\circ}C$  に加熱溶解する。但し実際には  $ZnCl_2$  としては後記する亜鉛電解の  $Zn$  約 10% 程度を含有する後液を使用して塩化操作を開始する。この攪拌しつつある浴に硫化鉍より得た混合精鉍をライン 2 により、該混合精鉍中の成分を塩化物に変える必要量の塩素をライン 15 により同時に漸次加えて硫化物を塩化物となる。塩化操作の終点は混合精鉍中の  $Cu$  と  $Fe$  とが  $Cu_2O$  及び  $FeO$  となり、第二塩化物にならない時に中止するものとする。ここで使用する混合精鉍は乾燥していることが必要である。この段階の作業は発熱反応であり、加熱の必要はない。塩化反応により副生する硫黄はライン 4 により硫黄ガスとして取り出し回収する。

本発明方法における、この溶解塩化物製造段階において塩化亜鉛及び食塩との混合浴の使用

( 7 )

は少量の銅を伴う。

次いで溶解塩化物を陶製隔膜を備えた銅電解槽 7 で  $450^{\circ}C - 600^{\circ}C$  で攪拌下に銅板陰極、黒鉛陽極を使用して  $0.2 - 0.5$  アンペア/ $cm^2$  の電流密度で電解して銅を陰極板上に回収する。この際陰極板は回転式が効果的である。陶器隔膜は下部及び上部を陰極室と陽極室とが連通する程度に間隙を明け、及び溶解塩中に埋没させるのが好ましい。これらの電解において陽極では塩化第一鉄が塩化第二鉄に変化するだけで塩素の発生はみられない。鉄の量は原料鉍石には必ず銅に対して当量以上に含有される。銅電解の終期には少量の  $Pb$  の混入がみられるが、後液には  $Cu$  はほとんどなくなる。銅電解槽 7 からの溶解塩を次いで鉄塩化槽 8 で塩化することによつて残りの塩化第一鉄を塩化第二鉄に変える。導入塩素は図に示すように次の鉛及び亜鉛電解槽で発生する塩素を使用するのが高温なので便宜である。塩素化反応は  $500^{\circ}C - 600^{\circ}C$  で行う。塩化第二鉄の沸点は約  $318^{\circ}C$  であ

により上記混合精鉍を  $450^{\circ}C - 600^{\circ}C$  という比較的低温度で塩素により塩化する方法は新規である。塩化の終期において原鉍に必ず存在する銅及び鉄が塩化第二銅及び塩化第二鉄まで塩化されないように導入塩素量を規制することが肝要である。硫化物中の硫黄は塩化により遊離するからライン 4 により昇華回収する。

塩化反応終了後に塩化槽 1 に浮いた浮滓は選鉍法の発達により 3% 程度の少量で、これは塩化亜鉛等が付着しているため吸湿性であるから、すくいとつて密封貯蔵し、適量になつたところで小型電気炉 5 で処理して塩化物を揮発させて塩化槽 1 にライン 3 を経てリサイクルし、残は捨てるのである。

塩化槽 1 からの溶解塩化物を次に無隔膜金銀電解槽 6 に導き、ここで攪拌下に銅板を陰極とし、黒鉛板を陽極として電解を行う。電解条件としては温度  $450^{\circ}C - 600^{\circ}C$ 、電流密度  $0.05 - 0.1$  アンペア/ $cm^2$  で金及び銀を陰極に同時電着させて回収する。回収金及び銀

( 8 )

るから、この段階の塩化温度においてはライン 9 を経て蒸発して除去され、過剰の塩素を吹込むことにより鉄の揮発を助ける要があり、塩化第二鉄を昇華させた後過剰の塩素は再使用にリサイクルし、昇華した塩化第二鉄はライン 9 を経て反応槽 10 に導入され、ライン 7 より導入される酸素または空気  $400^{\circ}C - 500^{\circ}C$  で酸化して  $Fe_2O_3$  と酸化鉄とに転化させて鉄を除き、発生した塩素はライン 15 により塩化槽 1 に導入する。

鉄を除去した溶解塩を鉄塩化槽 8 からライン 13 により鉛電解槽 14 に導く。鉛電解槽 14 は底部に鉛を溶解しておき、陰極鉄板を溶解鉛中に差込み陰極とし、黒鉛板を陽極としたもので、陽極の上半面に陶製隔膜を使用し、発生する塩素を分離し易くし、 $450^{\circ}C - 600^{\circ}C$  で  $0.2 - 0.5$  アンペア/ $cm^2$  で電解して陰極に鉛を電着させ、陽極に塩素を発生させ、発生塩素はライン 15 を経て塩化槽 1 に送り（或は必要に応じてライン 19 により鉄塩化槽 8 に送つても

よい)、鉛は回収する。最後に鉛が少量になれば浴を置換槽(図示せず)に移し、攪拌して鉛とカドミウムとを置換して除くことにより鉛は除去される。次でこの溶液をライン16を経て亜鉛電解槽17に送り、ここで鉛と同様な条件下で電解して亜鉛を陰極から回収し、陽極から発生した塩素はライン19により鉄塩化槽8へ送つて第二塩化鉄の製造に使用するが、残余はライン18及びライン15により塩化槽1へリサイクルする。

こうして塩素については多少の損失分に対し補給の必要はあるけれども、クローズシステムが完成されるのである。

本法の容器は鉄製タンクに耐火タイルを側面に張り、底部は塩化槽1、電気炉5、銅電解槽7及び鉄塩化槽8については鉄板上に鉛を5mm位常に溶融して置き、その上に比重5前後の塩化浴より重い小石粒または特製のガラス球(直径約3.5mm)を置いて、上部の浴の塩素が底部の鉛に作用するのを防止し、必要に応じ或は停電

(11)

収した。浴は塩化物に転化し、浮滓310gをすくい取り、生じた浴は約7.5gで、その6gを抜き取り、次の電解工程に送つた。成分組成はCu 5.43%、Pb 5.58%、Zn 24.78%、Fe 8.35%であつた。

まずAu-Ag電解では溶融塩化物を無隔膜電解槽中で銅板を陰極、黒鉛板を陽極として攪拌下にて10アンペアで1時間通電して、Cuと共にAu、Agを電着させた。陰極電着物の量は2.5gで大部分はCuである。

次に回転式陰極(銅板)及び黒鉛板陽極を備えた陶製隔膜電解槽により攪拌しつつ40アンペアで3.5時間通電し、陰極電着物として306gを回収した。陰極電着物の組成はCu 96%、Pb 3%であつた。Cuの純度高き製品を得るためには、終期のPbを含む分を分離することによつて達成できる。

銅電解後の浴に加熱しつつ塩素を吹込み、残留する塩化第一鉄を塩化第二鉄として昇華揮散させた。この際過剰に塩素を送つて塩化第二鉄

等の際加熱しうるようにする。

鉛電解槽14及び亜鉛電解槽17の場合は底部に鉛またはZnがあるので、下方から加熱も可能である。

このように本発明方法は粗銲よりの各金属の回収率において付表に示す如くはなほ高く、副資材をほとんど必要とせず、廃棄量も少く、且つ有害なるガスの発生もなく、硫酸の需給問題解決のためにも貢献するという大なる作業法であつて、資源愛護と公害防止の点より見て国策上極めて重要な方法と云うべきである。

以下に例を実施掲げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例

予め500℃で溶融した $ZnCl_2 : NaCl = 1 : 2$ の重量比の浴1g中によく攪拌しながら黒鉛の選銲により得た付表に示す組成の混合粗銲5gを塩素3.1gと共に徐々に添加して塩化させた。塩素ガスの逸散は見られず、上部密閉蓋の出口より硫酸ガスが得られ、硫酸1420gを昇華回

(12)

の揮発を助け、 $FeO_2$ を昇華させて回収した。塩化第二鉄の回収量1425gであつた。

脱鉄後の浴の量は4087gで、成分はPb 8.20%、Zn 36.38%、 $NaCl = 1291\%$ であつた。この浴を既述のような鉛電解槽を使用し、40アンペアで2時間15分間電解し、Pb 320gを得た。

次いでZn 30gを残存する浴に添加し、残余のPbとCdの少量とを置換させた。生じた合金は56gであつた。

次でこの浴を亜鉛電解にかけた。すなわち50アンペアで26時間電解して1420gのZnを陰極に析出させた。その終点は浴の成分を監視して後液のZnが10%付近になつたところを終点とした。この後液の量は670gで、成分はZn 10.1%を残余 $NaCl$ であつた。この後液は次の塩化槽仕込用にするためのものである。

4 図面の簡単な説明

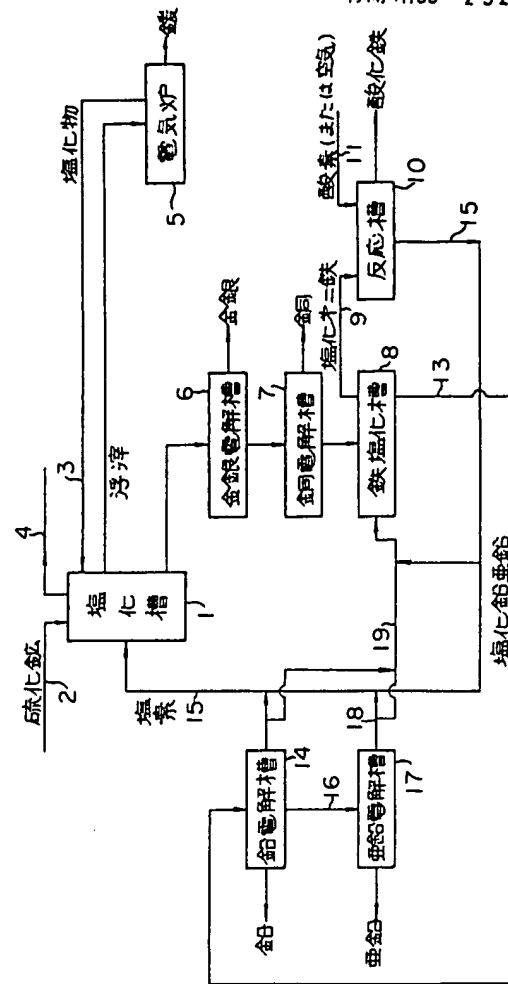
図は本発明方法の工程図である。図中：

1・・・塩化槽 5・・・電気炉 6・・・金銀電

解槽 7・・・銅電解槽 8・・・鉄塩化物 / 4  
 ・ ・ ・鉛電解槽 / 7・・・亜鉛電解槽。

特許出願人 古 川 武 雄

代 理 人 曾 我 道 照



(15)

手 続 補 正 書「自発」

昭和52年 / 月25日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第 98597 号

2. 発明の名称

硫化鉍の塩素化精錬方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 フル カワ タケ オ  
古 川 武 雄

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
丸の内ビルディング4階  
(電話・東京(216)5811代表)

氏 名 (5787) 弁理士 曾 我 道 照  
ほか / 曾我道照

5. 補正の内容

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

明細書中下記の個所の補正前のカッコ内の記載を補正後のカッコ内の記載通りに補正する。

頁	行	補正前	補正後
3	17-18	「鉍化鉍」	「硫化鉍」
3	19	「亜化」	「亜鉛」
11	2	「移し、」	「移し、亜鉛を入れて」
11	15	「電気炉5」	削 除
12	7	「廃棄後も」	「廃棄物も」
12	12	「例を」	削 除
12	16	「黒鉛」	「黒鉍」
13	13	「35時間」	「3.5時間」
14	4	「1291%」	「12.91%」
14	16	「10.1%を残余」	「10.1%で残余は」

52.1.25

BEST AVAILABLE COPY